

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23306
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05692 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. December 1996 (18.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 47 944.0 21. December 1995 (21.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER, Götz-Ekkehard [DE/DE]; Vogelweide 4, D-48346 Ostbevern (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswertherstrasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF MULTILAYERED COATINGS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCHICHTIGEN ÜBERZÜGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a process for the production of a multilayered coating on a substrate surface, according to which (A) an aqueous coating composition containing an aqueous polymer dispersion as a film-forming means is applied as a base coating composition to a substrate surface coated with a conventional extender; (B) a suitable, transparent covering coating composition is applied to the resulting base layer; and (C) the base layer is baked along with the covering layer. The process is characterised in that the base coating composition contains an aqueous polymer dispersion which contains (i) an acrylate polymer based on 30 to 60 % by weight of C₁-C₈-alkyl(meth)acrylate monomers, 30 to 60 % by weight of vinyl aromatic monomers and 0.5 to 10 % by weight of (meth)acrylic acid and (ii) a thickener acting in a non-associative manner and containing an acrylate copolymer based on C₁-C₆-alkyl(meth)acrylate and (meth)acrylic acid.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche beansprucht, bei dem (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wässrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Mittel eine wässrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird, (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wässrige Polymerdispersion enthält, enthaltend (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und (ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf einer Substratoberfläche bei dem

- (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung als Basisbeschichtung, die als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird,
 - (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- und lackierte Substrate, die nach diesem Verfahren herstellbar sind.

Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug- insbesondere Automobilkarosserien bekannt, bei denen das Substrat in der Regel zuerst mit einem Elektrotauchlack und/oder Steinschlagzwischengrund bzw. einer Füllerschicht beschichtet wird und anschließend unter Verwendung eines mindestens ein Pigment enthaltenden Lackes eine Basislackschicht aufgebracht und diese Basislackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird. Die so erhaltene ein- bzw. mehrschichtige Lackierung wird anschließend eingebrannt.

Die zur Herstellung der Basislackschicht verwendeten Basislacke sind üblicherweise Systeme auf Wasser- bzw. Lösungsmittelbasis. Sie enthalten als Hauptbindemittel in der Regel Polyurethan-Dispersionen oder Acrylatdispersionen, kombiniert mit wassermischbaren vernetzbaren Polyestern sowie wassermischbaren Melaminharzen die eine Reihe von Problemen hervorrufen, wie z.B. geringe Lagerstabilität, Neigung zur Vergilbung und instabile Viskosität. Hinzukommt, daß die Polyurethan-Dispersionen bei der Herstellung von Metallic-Lackierungen, z.B. unter Verwendung von Aluminiumbronzen, zu Schwierigkeiten führen. Eine Ausbesserung dieser Überzüge führt zu optisch nicht akzeptablen Ergebnissen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen sowie ein Verfahren zur Ausbesserung von mehrschichtigen Überzügen auf einer Substratoberfläche zur Verfügung zu stellen, worin eine wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt wird, die die zuvor genannten Nachteile

nicht aufweist und als Basislack sowohl für Uni- als auch Metall- bzw. Micaeffektlacke geeignet ist. Dieses Überzugsmittel sollte weiterhin mit üblichen Klarlacken, wie z.B. wäßrigen oder Lösemittel-haltigen Klarlacken oder Pulverklarlacken verträglich sein und diese Klarlacke sollten auf den Basislack appliziert werden können, ohne daß es zu einer Verschlechterung des Aussehens des Lacksystems kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird,
 - (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend
- (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₈)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Ausbesserung von mehrschichtigen Lackierungen, worin

- (D) eine auf einen üblichen Füller aufgebrachte Basislacksschicht mit einer wäßrigen Polymerdispersion als filmbildendes Mittel enthaltenden wäßrigen Beschichtungszusammensetzung ausgebessert wird,
 - (E) die in Stufe (D) erhaltene Beschichtung mit einer geeigneten transparenten Deckbeschichtungszusammensetzung beschichtet wird und
 - (F) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, die
- (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₈)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen sich sehr gut zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf Substraten und zur Ausbesserung von mehrschichtigen Überzügen, insbesondere für Automobilkarosserien, eignet. Auf die Basisbeschichtung können beliebige transparente Lacke aufgebracht werden, beispielsweise wäßrige oder lösemittelhaltige oder auch Pulverlacke, was in den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht möglich ist. Überzüge, die die erfindungsgemäß verwendete Basischicht enthalten, lassen sich bei Beschädigungen problemlos ausbessern.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylat-Polymer der Komponente (i) kann als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten die linearen und verzweigt-kettigen Derivate enthalten, wobei Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl- und iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl- und iso-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat bevorzugt sind. Als weitere Monomere können auch (Meth)acrylamid-Monomere und deren Derivate enthalten sein.

Als vinylaromatische Monomere, die als Monomereinheiten im Acrylat-Polymer der Komponente (i) vorliegen, können z.B. Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol genannt werden.

Das Acrylat-Polymer kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise Emulsionspolymerisation, hergestellt werden. Vorzugsweise wird das Acrylat-Polymer in Form einer Dispersion eingesetzt. Während des Herstellverfahrens wird das Mengenverhältnis zwischen den Monomeren und dem Wasser vorzugsweise so eingestellt, daß die resultierende Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, aufweist und direkt zur Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzung eingesetzt werden kann. Ein besonders geeignetes Acrylat-Polymer ist im Handel als wäßrige Dispersion unter der Bezeichnung Acronal 290 D (BASF AG; Ludwigshafen) erhältlich.

Zur Herstellung einer Dispersion des Acrylat-Polymers wird als Emulgator vorzugsweise ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch mit anderen eingesetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbester von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl - oder

Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wäßrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 bis 30 Mol Ethylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator eingesetzt werden.

Die Glasübergangstemperatur des Acrylatpolymers liegt vorzugsweise zwischen 15°C und 35°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 25°C.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatpolymer hat bevorzugt ein Zahlen-mittleres Molmasse (Bestimmung: Gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000.

Als Verdicker-Komponente (ii) in der Basisbeschichtungszusammensetzung werden erfindungsgemäß Acrylat-Copolymere mit nicht-assoziativ wirkenden Gruppen eingesetzt, die als Monomereinheiten (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthalten. Ein bevorzugtes Copolymer enthält als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomere. Im Copolymer liegt die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, vor. Das (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomer I ist vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das (Meth)acrylatpolymer II vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten. Das Rheologiehilfsmittel sollte der Basisbeschichtungszusammensetzung insbesondere bei dem eingesetzten, in der Regel alkalischen pH-Wert die gewünschte Viskosität verleihen. Ein besonders bevorzugter Verdicker ist, wenn er als Dispersion vorliegt, dünnflüssig und verdickt bei neutralem bzw. basischem pH-Wert. Das Acrylat-Copolymer wird der geeigneterweise als fertige Dispersion eingesetzt. Als Emulgatoren enthalten derartige Dispersionen vorzugsweise Fettalkoholalkoxylate, insbesondere C₈-C₂₂-Fettalkoholethoxylate. Eine besonders geeignete Acrylat-Copolymer-Dispersion ist im Handel unter der Bezeichnung Viscalex HV 30 (Allied Corporation, Groß Britannien) erhältlich.

Der Verdicker ist in der erfindungsgemäß verwendeten Basisbeschichtungszusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Üblicherweise wird der Verdicker als Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% eingesetzt.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann noch weitere Verdicker bzw. Rheologiehilfsmittel, wie ionische Schichtsilikate, Xanthan Gum, Diharnstoffverbindungen, Polyurethanverdicker, Bentonit, Wachse sowie Wachscopolymere enthalten.

Als Hilfsbindemittel kann das erfindungsgemäße Überzugsmittel auch epoxy-funktionelle und/oder carboxyl-funktionelle Bestandteile enthalten, wie übliche Glycidylverbindungen, wie z.B. Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat. Als carboxyl-funktionelle Vernetzer eignen sich beispielsweise Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül, wobei Dodecan-1,12-disäure bevorzugt eingesetzt wird.

Als weiteres Hilfsbindemittel kann auch Polyvinylalkohol eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, daß durch den Zusatz von Polyvinylalkohol in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, die Verträglichkeit mit den auf der Basisbeschichtungszusammensetzung aufgetragenen Deckbeschichtungszusammensetzungen verbessert werden kann. Polyvinylalkohol wirkt Lösemittel-abstoßend, so daß in der Deckbeschichtungszusammensetzung möglicherweise enthaltenes Lösemittel oder andere Komponenten aufgrund der abstoßenden Wirkung des Polyvinylalkohols nicht in die Basisbeschichtungszusammensetzung eindringen und die Farbe verändern können.

Als weitere Vernetzer sind die auf dem Lackgebiet bekannten Vernetzer wie Melamin-Harze einsetzbar, die mit freien OH-Gruppen reagieren können.

Die Basisbeschichtungszusammensetzungen können neben den voranstehend beschriebenen Polymeren noch weitere verträgliche wasserverdünnbare Harze enthalten, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester, Polyurethane sowie acrylierte Polyurethane und urethanisierte Acrylate, die als Zusatzmittel zur Erreichung bestimmter lacktechnischer Eigenschaften wie Haftungsverbesserung oder im allgemeinen als Anreibharze für Pigmente dienen.

Das Hilfsbindemittel und/oder der Vernetzer können in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Beschichtungszusammensetzungen. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 12 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 14 bis 45 Gew.-%.

Zur Neutralisierung der Komponenten (i) und (ii) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Aminomethylpropanol, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt. Das wäßrige Überzugsmittel wird üblicherweise auf einen pH-Wert zwischen 6 und 9, vorzugsweise 7 bis 8,5 eingestellt.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann organische Lösemittel in einer Menge bis zu 15 Gew.-% enthalten. Als organische Lösemittel sind beispielsweise Naphthaline, Benzine und Alkohole geeignet. Als weitere flüssige Komponenten können die erfindungsgemäßen Basislacke Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Diole, wie Dimethylolcyclohexan, enthalten.

Als Pigmente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung übliche, zur Lackierung von Automobilkarosserien eingesetzte Pigmente enthalten, wie z.B. Effektpigmente sowie organische und anorganische farbgebende Pigmente.

Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente.

Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u.ä. Beispiele für farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä.

Ferner können Korrosionsschutzpigmente, wie z.B. Zinkphosphat, enthalten sein.

Zusätzlich kann die Basisbeschichtungszusammensetzung auch auf dem Gebiet der Lackchemie übliche Füllstoffe enthalten. Hierzu zählen Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Talkum, Titandioxid und Bariumsulfat.

Der Anteil der Pigmente und Füllstoffe im erfindungsgemäßen Überzugsmittel kann insgesamt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, betragen. Das Pigment kann in beliebiger Weise zugesetzt werden, z.B. als wäßrige Slurry oder als Paste. Die Pigmente können beispielsweise mit einem Anreibeharz, wie einem Hilfsbindemittel, Dispergierhilfsmittel oder Wasser angerieben werden. Bei unifarbenen Lacken ist es bevorzugt, die Pigmente in Dispergierhilfsmittel und Wasser aufzuschlämmen. Werden Aluminium bzw. Flakes eingesetzt, so werden diese ggf. in Lösemittel sowie evtl. einem Gemisch aus Wasser und Netzmittel aufgeschlämmt oder im Hauptbindemittel oder in einem anderen Hilfsbindemittel angerieben.

Die Menge der Komponente (i) kann in Abhängigkeit vom eingesetzten Pigment variieren. Sind die Pigmente organische und/oder anorganische farbgebende Pigmente, so ist die Komponente A vorzugsweise in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten. Sind die Pigmente Effektpigmente, ist die Komponente A vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten.

Als weitere Komponente kann die Basisbeschichtungszusammensetzung Filmbildehilfsmittel enthalten. Als Filmbildehilfsmittel kommen Dicarbonsäuredialkylester, 1,2-Propylenglykol, hochsiedende Benzine und Naphthaline in Betracht, die einen Siedepunkt über 100°C, vorzugsweise über 140°C aufweisen.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxy-funktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltmittel.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung wird auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche aufgebracht. Als Füller kann jeder beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Füller eingesetzt werden.

Nach der Füllerapplikation wird die oben beschriebene Basisbeschichtungszusammensetzung in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf das Substrat, wie z.B. Metall, Kunststoff, Holz oder Glas aufgebracht.

Die Basisbeschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls vor Aufbringen auf die Füllerschicht noch mit Wasser zur Einstellung des Festkörpergehaltes, Lösungsmittel oder Rheologiehilfsmittel zur Einstellung der anwendungstechnischen Eigenschaften sowie ggf. eine Base zur pH-Regulierung versetzt werden. Sollte die Viskosität noch nicht in dem gewünschten Bereich liegen, so kann erneut Rheologiehilfsmittel (ii) oder weiterer Verdicker, ggf. in einer Menge von 0,001 bis 0,006 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, zugesetzt werden.

Die in Stufe (A) auf das Substrat aufgebrachte Basisschicht wird erfindungsgemäß in Stufe (B) mit einer geeigneten transparenten Deckbeschichtung überlackiert. Vor dem Auftragen der transparenten Deckbeschichtung läßt man das Überzugsmittel vorteilhafterweise kurz abdunsten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, insbesondere 4 bis 8 Minuten, bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise von 70 bis 85°C. Der Zeitraum des Abdunstens hängt von der Temperatur ab und ist über weite Bereiche einstellbar.

Besonders beständige mehrschichtige Überzüge können erhalten werden, wenn das in Stufe (A) erhaltene Substrat vor dem Aufbringen der Deckbeschichtung angetrocknet wird, so daß eine ausreichende Verfilmung bzw. Vernetzung vorliegt, so daß Wasser und/oder Lösungsmittel, die ggf. in der in Stufe (B) aufgebrachten Deckbeschichtungszusammensetzung enthalten sind, nicht in die Basischicht diffundieren können.

Als transparente Deckbeschichtung können alle üblichen Deckbeschichtungen aufgebracht werden. Bevorzugt werden die auf dem Gebiet der Lackchemie verwendeten Klarlacke, wie z.B. Klarlacke auf Wasser- oder Lösemittelbasis, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke, lösemittelhaltige und wäßrige Zweikomponenten-Klarlacke usw. eingesetzt werden.

Die transparente Deckbeschichtung kann nach üblichen im Stand der Technik bekannten Verfahren aufgebracht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein mehrschichtig beschichtetes Substrat, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem

- (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird,
 - (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend
- (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₈)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

Bei der Ausbesserung von mehrschichtigen Lackierungen ist es möglich, die Basisbeschichtungszusammensetzung ohne spezielle Hilfsmittel auf die auszubessernde Substratoberfläche aufzutragen. Die Beschichtungszusammensetzung kann bei Umgebungstemperatur ausgehärtet werden. Bei Härtung bei Umgebungstemperatur verlängert sich die obengenannte Einbrennzeit entsprechend, sie liegt etwa zwischen 15 und 24 Stunden. Ein besonderes Hilfsmittel bzw. eine spezielle Vorrichtung zum Aushärten dieser Beschichtungszusammensetzung ist somit nicht erforderlich.

Beispiele**Beispiel 1**

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Solvesso® 200 (C₁₀-C₁₃-Aromatengemisch) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorgelegt. Unter Rühren wurden 30 Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. In einem separaten Mischer wurde eine Mischung aus 5 Gewichtsteilen Aluminiumflakes und 5 Gewichtsteilen Butylglykol glatt gerührt.

Unter starkem Rühren wurde die in C. erhaltene Aluminiumaufschlämmung portionsweise in das in B. erhaltene Gemisch gegeben.

Die Viskosität des erhaltenen Lackes wurde mit 25 Gewichtsteilen Wasser auf 110 mPas eingestellt. Der Festkörpergehalt betrug 18,85 %.

Beispiel 2

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Solvesso® 200 (C₁₀-C₁₃-Aromatengemisch) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorgelegt. Unter Rühren wurden 25 Gewichtsteile Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit 0,4 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. In einem separaten Mischer wurde eine Mischung aus 5 Gewichtsteilen Aluminiumflakes und 5 Gewichtsteilen Butylglykol glatt gerührt.

D. In einem weiteren separaten Mischer wurden 5 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat-Dodecandisäure in 25 Gewichtsteilen Wasser dispergiert und auf eine Teilchengröße von kleiner als 5 µm gemahlen.

Zu der in D erhaltenen Dispersion wurde unter starkem Rühren das in B erhaltene Gemisch eingerührt.

Anschließend wurde die in C erhaltene Aluminiemaufschlämmung portionsweise in das erhaltene Gemisch gegeben.

Die Viskosität des erhaltenen Lackes wurde mit 25 Gewichtsteilen Wasser auf 110 mPas eingestellt. Der Festkörpergehalt betrug 18,35 %.

Beispiel 3

Es wurde nach der in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise eine Lackzubereitung hergestellt, mit der Ausnahme, daß in Schritt D 10 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat/Dodecandisäure in 20 Gewichtsteilen Wasser dispergiert wurden.

Der Festkörpergehalt betrug 20,35 %.

Beispiel 4

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Solvesso® 200 (C₁₀-C₁₃-Aromatengemisch) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorgelegt. Unter Rühren wurden 30 Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit 0,4 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. In einem separaten Mischer wurde eine Mischung aus 5 Gewichtsteilen Aluminiumflakes und 5 Gewichtsteilen Butylglykol glatt gerührt.

D. In einem weiteren separaten Mischer wurden 10 Gewichtsteile eines Polyesters, der erhalten wurde aus 9,8 Gew.-% Neopentylglykol, 6,2 Gew.-% Hexahydrophthalsäure, 22,9 Gew.-% Pripol® (Handelsprodukt der Fa. Unichema), 11,1 Gew.-% Hexandiol und 2,0 Gew.-% Xylol als Lösungsmittel, und 2,2 Gewichtsteile Melamin Cymel® 303 (Cyanamid) in 12,8 Gewichtsteilen Wasser dispergiert.

Zu der in D erhaltenen Dispersion wurde unter starkem Rühren das in B erhaltene Gemisch eingerührt.

Anschließend wurde die in C erhaltene Aluminiumaufschlämmung portionsweise in das erhaltene Gemisch gegeben.

Der Festkörpergehalt des Lackes betrug 26,83 %.

Beispiel 5

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Lusolvan FBH® (Handelsprodukt der BASF AG, Ludwigshafen) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorgelegt. Unter Rühren wurden 30 Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. Zu dem in Schritt B erhaltenen Gemisch wurden 30 Gewichtsteile einer Irgazinrot® DPP BO-Paste (Pigmentgehalt 43,2 Gew.-%) gegeben und glattgerührt.

Die Viskosität des erhaltenen Lackes wurde mit 5 Gewichtsteilen Wasser auf 110 mPas eingestellt.

Beispiel 6

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Lusolvan FBH® (Handelsprodukt der BASF AG, Ludwigshafen) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorgelegt. Unter Rühren wurden 25 Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteile Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. In einem separaten Mischer wurden 28,79 Gewichtsteile einer Irgazinrot® DPP BO-Paste (Pigmentgehalt 43,2 Gew.-%), 1,17 Gewichtsteile Disperbyk® 190 (Dispergierhilfsmittel) und 0,03 Gewichtsteile des in Schritt B eingesetzten Copolymers dispergiert und auf eine Teilchengröße unter 5µm gemahlen.

D. In einem weiteren separaten Mischer wurden 5 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat/Dodecandisäure in 25 Gewichtsteilen Wasser dispergiert und auf eine Teilchengröße von kleiner als 5 µm gemahlen.

Zu der in D erhaltenen Dispersion wurde unter starkem Rühren das in B erhaltene Gemisch eingerührt.

Anschließend wurde die in C erhaltene Pigmentpaste portionsweise in das erhaltene Gemisch gegeben.

Der Festkörpergehalt betrug 28,06 %.

Beispiel 7

Die in Beispiel 6 beschriebene Verfahrensweise wurde wiederholt, außer daß in Schritt A 20 Gewichtsteile der Acrylatdispersion und in Schritt D 10 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat/Dodecandisäure eingesetzt wurden.

Beispiel 8

A. In einem Reaktionsgefäß wurden 22 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile Lusolvan FBH® (Handelsprodukt der BASF AG, Ludwigshafen) und 1 Gewichtsteil Butylglykol vorge-

legt. Unter Rühren wurden 15 Gewichtsteile Acronal 290 D (wäßrige Dispersion, Festkörpergehalt 50,0 %) Acrylatdispersion zugegeben.

B. Zu dem in A erhaltenen Gemisch wurde langsam ein Gemisch aus 7,6 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen Viscalex HV 30 (Festkörpergehalt 30,6 %) gegeben.

Der pH-Wert des erhaltenen Gemisches wurde mit Dimethylethanolamin (DMEA) auf 8,0 eingestellt.

C. In einem separaten Mischer wurden 28,79 Gewichtsteile einer Irgazinrot® DPP BO-Paste (Pigmentgehalt 43,2 Gew.-%), 1,17 Gewichtsteile Disperbyk® 190 und 0,03 Gewichtsteile des in Schritt B eingesetzten Copolymers dispergiert und auf eine Teilchengröße unter 5µm gemahlen.

D. In einem weiteren separaten Mischer wurden 10 Gewichtsteile eines Polyesters, der erhalten wurde aus 9,8 Gew.-% Neopentylglykol, 6,2 Gew.-% Hexahydrophthalsäure, 22,9 Gew.-% Pripol® (Handelsprodukt der Fa. Unichema), 11,1 Gew.-% Hexandiol und 2,0 Gew.-% Xylol als Lösungsmittel, und 2,2 Gewichtsteile Melamin Cymel® 303 (Cyanamid) in 12,8 Gewichtsteilen Wasser dispergiert.

Zu der in D erhaltenen Dispersion wurde unter starkem Rühren das in B erhaltene Gemisch eingerührt. Anschließend wurde die in Schritt B hergestellte Pigmentzubereitung eingerührt.

Der Festkörpergehalt betrug 29,04 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, bei dem
 - (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird,
 - (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend
 - (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.
2. Verfahren zur Ausbesserung von mehrschichtigen Lackierungen, worin
 - (D) eine auf einen üblichen Füller aufgebrachte Basislackschicht mit einer wäßrigen Polymerdispersion als filmbildendes Mittel enthaltenden wäßrigen Beschichtungszusammensetzung ausgebessert wird,
 - (E) die in Stufe (D) erhaltene Beschichtung mit einer geeigneten transparenten Deckbeschichtungszusammensetzung beschichtet wird und
 - (F) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend
 - (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomere der Komponente (i) Methyl(meth)acrylat,

Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als vinylaromatische Monomere Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (i) in Form einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylat-Copolymer der Komponente (ii) als Monomereinheiten (Meth)acrylsäure und mindestens zwei unterschiedliche Acrylatmonomere enthält, wobei die (Meth)acrylsäure bevorzugt in Mengen von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 46 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten ist und das (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomer I vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 36 Gew.-% bis 46 Gew.-%, und das (Meth)acrylatpolymer II vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des gesamten Copolymers, enthalten sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Bindemittel epoxy-funktionelle Verbindungen, insbesondere Glycidylverbindungen, und/oder carboxyl-funktionelle Verbindungen, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül, enthalten sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß von 5 bis 25 Gew.-% Effektpigmente, organische und/oder anorganische farbgebende Pigmente enthalten sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß organische und/oder anorganische farbgebende Pigmente und die Komponente A in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten sind.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Effektpigmente und die Komponente A in einer Menge von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt, enthalten.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als transparente Deckbeschichtungszusammensetzung in den Stufen (B) und (E) Klarlacke auf Wasser- oder Lösemittebasis, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke, lösemittelhaltige und wäßrige Zweikomponenten-Klarlacke eingesetzt werden.
12. Mehrschichtig beschichtetes Substrat, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem
 - (A) auf eine mit einem üblichen Füller beschichtete Substratoberfläche als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht wird,
 - (B) auf die so erhaltene Basisschicht eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und
 - (C) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend
 - (i) ein Acrylat-Polymer auf Basis von 30 bis 60 Gew.-% C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylat-Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
 - (ii) einen nicht-assoziativ wirkenden Verdicker, der ein Acrylat-Copolymer auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 157 069 A (CAMPBELL DONALD H) 20 October 1992 see the whole document -----	1,12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 1997

Date of mailing of the international search report

17. 04. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

Information on patent family members

PCT/EP 96/05692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5157069 A	20-10-92	EP 0551473 A	21-07-93
		JP 6502681 T	24-03-94
		WO 9303099 A	18-02-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05692

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 157 069 A (CAMPBELL DONALD H) 20. Oktober 1992 siehe das ganze Dokument -----	1,12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17.04.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentsfamilie gehören

PCT/EP 96/05692

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)